

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 F 9/50

識別記号

庁内整理番号

9155-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-188584

(22) 出願日 平成6年(1994)8月10日

(31) 優先権主張番号 P 4 3 2 6 9 5 2 . 4

(32) 優先日 1993年8月11日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フトドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン カールーボッシュェストラッセ
38

(72) 発明者 ディーター ヘルメリング

ドイツ連邦共和国 フランケンタール フ
ィールンハイマー シェトラッセ 8

(72) 発明者 ペーター パスラー

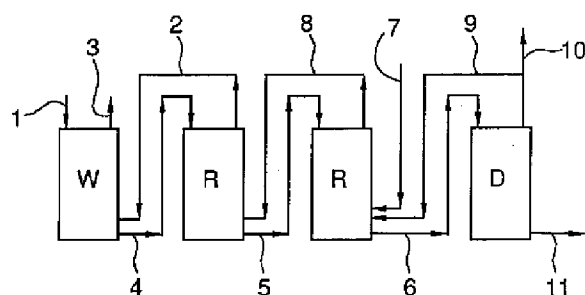
ドイツ連邦共和国 フィールンハイム マ
リアーマンデルーシェトラッセ 18

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリフェニルホスフィンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い収率でのトリフェニルホスフィンの連続
的製造方法【構成】 ホスゲン、塩素、ジホスゲン、塩化水素、塩
化チオニル、塩化スルフリル、三塩化リン、酸化塩化リン
および／または脂肪族ハロゲン化合物の含量が合計で
1 0 0 0 p p m C l より少ない T P P C l₂ 溶液を使用
することを特徴とするトリフェニルホスフィンの製造方
法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二塩化トリフェニルホスフィン（TPPCl₂）を、不活性溶剤の存在でマグネシウム、アルミニウムおよび／または鉄と反応させることによるトリフェニルホスフィン（TPP）の製造方法において、ホスゲン、塩素、ジホスゲン、塩化水素、塩化チオニル、塩化スルフリル、三塩化リン、酸化塩化リンおよび／または脂肪族ハロゲン化合物の含量が合計で1000ppmClより少ないTPPCl₂溶液を使用することを特徴とするトリフェニルホスフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二塩化トリフェニルホスフィン（TPPCl₂）を不活性溶剤の存在で、マグネシウム、アルミニウムおよび／または鉄と反応させるトリフェニルホスフィン（TPP）の改善された製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に公知のように、TPPはウィッチーイーリド合成（Wittig Ylidesynthesis）におい

て工業的規模でオレフィン性化合物、たとえばビタミンAを製造するために使用され、その際、TPPは化学量論的量で使用され、酸化されて酸化トリフェニルホスフィン（TPPO）になる。

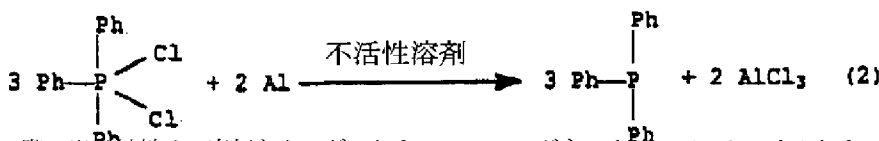
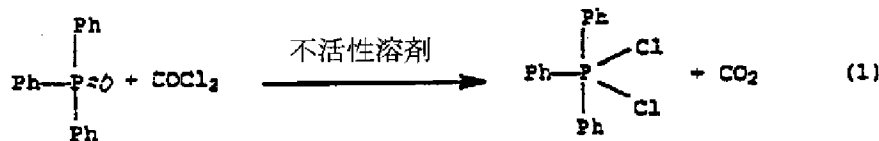
【0003】TPPOの僅かな用途が開示されているにすぎず、かつこれは廃棄するのが困難である極端に安定な物質であるため、変換してTPPに戻すことが数多く試みられた。

【0004】しかし、強い還元剤、たとえばアラナートおよびシランを用いて直接還元するには費用がかかり、TPPOを塩素化剤を用いて二塩化トリフェニルホスフィンにする塩素化を介して、費用の少ない還元剤を用いる迂回方法も同様に経済的に十分でない。

【0005】このことは、ドイツ連邦共和国特許出願公告（DE-B）第1192205号明細書および英国特許（GB-B）第1029924号明細書（2頁104行から110行）に記載された反応順序にも該当する。

【0006】

【化1】



【0007】その際、出発材料は、廉価なホスゲンおよびアルミニウムである。ほとんど完全な変換はバッチ的操作の場合に達成することができるが、2つの反応

（1）と（2）を組合わせることによる連続的方法は、著しく困難であると判明した。これらの反応は、比較的緩慢であり、経済的規模の反応を用いてTPPの中程度の収量が得られるにすぎない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記の欠点を取除き、TPPCl₂のTPPへの変換を、以前よりもより経済的に、かつ機械的により簡単にすることであった。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題は、ホスゲン、塩素、ジホスゲン、塩化水素、塩化チオニル、塩化スルフリル、三塩化リン、酸化塩化リンおよび／または脂肪族ハロゲン化合物（活性塩素化合物）の含量が合計で1000ppmClより少ないTPPCl₂溶液を使用することを特徴とするTPPCl₂を、不活性溶剤の存在

でマグネシウム、アルミニウムおよび／または鉄と反応させることによるTPPの製造方法により達成される。

【0010】本発明は、TPPCl₂および溶剤からなり、この製造のために適当な出発溶液の製造方法、この出発溶液自体ならびにTPPOとホスゲンとの反応によるTPPCl₂の製造方法にも関する。

【0011】この場合、塩素含量は前記の活性塩素化合物の合計量に基づいており、この化合物ははじめからTPPCl₂溶液中に存在するか、または調製の際に製造され、その溶液中で、塩素はアニオンの形で存在するかまたは簡単にこの形に移行することができる。活性塩素化合物は、還元する金属の塩素含有錯化合物の形成を助成すると考えられ、今までの観察はこれらが反応の進行を著しく妨害すると示唆されていた。塩素が強固に共有結合している塩素化合物、たとえばクロロベンゼンまたはジクロロベンゼンのような芳香族塩素化合物は、それに対して問題がなく、その理由でこれらは溶剤として使用することができる。一般に、溶剤は、トリフェニルリン化合物に対して適当な溶解力を有する、それというの

も、この方法は比較的低い濃度でのみ作業することができ、従って経済的でない。有利な溶剤はトルエンおよびクロロベンゼンである。

【0012】本発明によるTPPOを製造する方法は、有利に約60～200℃で、有利に80～175℃で実施される。この方法における圧力は、一般に約0.2から10バールで、有利に大気圧である。

【0013】還元段階で用いるための特定のTPPCl₂溶液は、有利にTPPOと塩素化剤、たとえば塩化チオニル、三塩化リン、酸化塩化リンまたは有利にホスゲンとの反応から得られた粗製溶液を沸騰するまで加熱し、その際、活性塩素化合物は一部の溶剤と一緒に溶液から蒸気の形で追出され、有利に塩素化段階に返送される。

【0014】この方法により活性塩素化合物の濃度を経済的および技術的に簡単な手段で溶液中のClを1000ppmより少なく減少させることができる。有利な実施態様において、この目的のために蒸留塔が使用され、これは有効性を増大させるために充填体を含有していてもよい。この方法の沸騰範囲は、約100～200℃、有利に130～175℃である。活性塩素化合物の除去を促進するために減圧を推奨することができる。

【0015】ホスゲン、塩素、ジホスゲン、塩化水素、塩化チオニル、塩化スルフルル、三塩化リン、酸化塩化リンおよび／または脂肪族ハロゲン化合物（活性塩素化合物）の含量が合計で1000ppmClより低い本発明によるTPPCl₂溶液を製造する有利な実施態様は、酸化トリフェニルホスフィン（TPPO）を不活性溶剤中でホスゲンと反応させ、その際、

- a) TPPO含有溶液およびホスゲンを1つまたはそれ以上の連続して配置された反応容器Rを向流で通過させ、
- b) この系へ導入するTPPO溶液を、上流の洗浄塔W中で、ホスゲンが溶解するような条件下で向流のホスゲン流からなるホスゲンを用いて富化させ、いくらかのホスゲンを含有することができるCO₂流を洗浄塔から除去し、および、
- c) 最後の反応容器Rを離れる溶液を、ホスゲンおよび活性塩素化合物を蒸留により溶剤の一部と共に除去する蒸留塔D中へ移し、この混合物を、新鮮なホスゲンも溶液に対して向流で導入されている最後の反応容器へ返送し、TPPCl₂溶液をDの底部から除去する。

【0016】この方法は図面につき次に詳細に記載されている。TPPO含有溶液およびホスゲンは、直列に配置された1個以上の反応容器Rを向流で通過する。これは、式(1)に従って、TPPOをTPPCl₂に塩素化する結果となる。この反応は、有利に約60～150℃、特に有利に80～130℃で、有利に大気圧下で行われる。10バールまでの高圧は低い沸点溶剤の場合に有利である。

【0017】複数の反応容器の代りに、たとえば直列に配置されかつ温度の上昇でもって操作することができる攪拌容器の代りに、単一の反応容器、有利に反応塔を使用することもできる。経済的理由で有利な反応塔は、充填塔であるが、任意の設計のカラム、たとえばバブルキャップ塔および多孔板塔も原則として適している。

【0018】系中に導管(1)を通して導入されるTPPO溶液は、第1の反応容器(R)中へ供給される前に、前置された洗浄塔(W)中で、洗浄塔(W)に導管(2)を通して到達する第1の反応容器からのガス流に向流で通される。洗浄塔中での条件は、ホスゲンの高い割合がガス流から溶液に移行するように調節される。洗浄塔中の温度は大気圧下で約0～100℃、有利に20～60℃である。圧力の変化は溶解挙動に影響を与える。ホスゲンの溶解度は約5バールまでの圧力の上昇により増大する。洗浄塔から導管(3)を通して除去されるこのガス流は、主にCO₂から構成され、さらに少量のホスゲンを含有する。ホスゲンに富んだこの溶液を、導管(4)を介して最初の反応容器へ供給する。この溶液は、第1の反応器から取出され、導管(5)を通して第2の反応容器中へ通される。新鮮なホスゲンは最後の反応容器中へ導管(7)を通して導入される。この反応容器から除去されたガス流は、導管(8)を通して、溶液に対して向流で上流の反応容器中へ通される。

【0019】最後の反応容器Rを離れた溶液は、導管(6)を通して蒸留塔(D)中へ導入され、この蒸留塔は、効果を増大させるために市販の挿入物を有していても良い。適当な例は、バブルキャップ塔および充填塔である。この蒸留塔は、1000ppmClよりも少ない活性塩素化合物の含量のTPPCl₂溶液の製造と同様の方法で操作される。塩素化合物を含有する蒸気は適当に後で凝集させた後、導管(9)を通して最後の反応容器R中へ戻される。W、RおよびDからなる装置系中での時間の進行にわたり塩素化合物の蓄積を回避するために、Dを離れる蒸気の一部を導管(10)を介して取出し、純粋な溶剤を処理し、次いでこの溶剤を系に戻すことが推奨される。装置、特にWとRとの間の導管は熱交換機を備えていることができ、材料の輸送は通常の装置、たとえばポンプまたはコンプレッサーを用いて行うことができる。攻撃性の反応混合物と接触する全ての装置部分は有利に耐食性材料からなるのが好ましい。

【0020】有利な向流方法の他に、TPPO溶液およびホスゲンは、並流で反応容器中へ通すこともでき、この場合、同様のものは向流方法と同様に適用される。

【0021】導管(11)を通してDを離れるTPPCl₂溶液は、還元する金属、有利にアルミニウムとの反応に通常の条件下で直接供給することができる。この金属は有利に粉末の形で使用され、この反応は60～120℃有利に80～175℃で行われる。

【0022】本発明による方法の有利な実施態様におい

て、TPPOのTPPCl₂への変換はホスゲン化触媒、有利にN、N-二置換ホルムアミドの存在で行われる。この化合物は、ホスゲンと反応させて、ビルスマイヤー化合物(Vilsmeier compounds)にし、これは実際にホルムアルデヒドを再度遊離することによる塩素化を行う。ホルムアルデヒドを再び遊離するために、これらは少量でも作用する。アルキル基中で合計で12個までのC原子を有するN、N-ジアルキルホルムアミドが特に適しており、その際、このアルキル基は5員〜7員環と結合していても良い。

【0023】反応が完了した後、水をこの混合物に添加し、金属塩および塩酸を含有する水相が得られる。

【0024】有機相を有利に蒸留により処理して、TPPOを基準にして約95%の収率で純粋なTPPが生じる。本発明による活性塩素化合物の濃度の減少なしでは、純粋なTPPの収率が85〜90%であるにすぎない。

【0025】

【実施例】

トリフェニルホスフィンの製造

酸化トリフェニルホスフィン(TPPO)およびクロロベンゼンの溶液約880g/h(12.5重量%のTPPO含量)を、22cmの高さおよび3cmの直径を有する洗浄塔中へ供給した。この洗浄塔は直径3mmのガラス充填物を有し、約50℃で操作された。

【0026】引続く塩素化は2つの攪拌容器で行われ、それぞれ1リットルの容量を有し、直列に配置されている。攪拌速度はそれぞれ400rpmであり、温度は約100℃であった。向流されるホスゲン流は43.6g/hであった。

【0027】下流の蒸留塔は55cmの高さおよび3cmの直径を有するバブルキャップ塔からなる。このバブルキャップ塔は11の棚段を有しており、約135℃で操作された。

【0028】蒸留塔から得られた生成物は、引続き約200-400μmの平均粒径を有するアルミニウム粉末と約130℃で反応させた。

【0029】この試験は211時間継続した。合計でTPPO23210g、ホスゲン9200gおよびアルミニウム1519gを使用した。トリフェニルホスフィンの収率は96%であった。

【0030】比較例

比較例は前記した条件下で行ったが、活性塩素化合物の含量を減少させるための蒸留塔を使用しなかった。攪拌容器からの排出物は直接アルミニウム還元にかけた。

【0031】TPPOおよびホスゲンの材料流は最初の試験と同様であり、クロロベンゼン中のTPPO含量は同様に12.5重量%であった。アルミニウム7.5g/hが引続く還元のために必要であった。

【0032】合計でTPPO43340g、ホスゲン17178gおよびアルミニウム2955gを使用した。トリフェニルホスフィンの収率は87%であった。

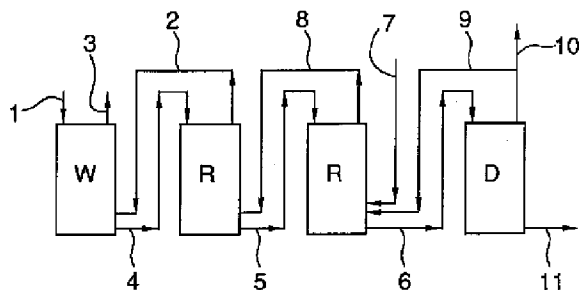
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるトリフェニルホスフィンの製造のフローシート

【符号の説明】

1 導管、 2 導管、 3 導管、 4 導管、 5 導管、 6 導管、 7 導管、 8 導管、 9 導管、 10 導管、 11 導管、 W 洗浄塔、 R 反応容器、 D 蒸留塔

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ペーター ハメス
ドイツ連邦共和国 ルパーツベルク ハー
グヴェーク 14

(72)発明者 ランドルフ フーゴー
ドイツ連邦共和国 マンハイム シュター
レンガッセ 5-7

(72)発明者 ペーター レヒトケン
ドイツ連邦共和国 フランケンタール ル
ートヴィヒスハーフェナー シュトラッセ
6 ベー

(72)発明者 ハルド ジーゲル
ドイツ連邦共和国 シュパイヤー ハンス
ーブルマンーアレー 25